RESIN FOR MATERIAL OF LENS COMPRISING S-ALKYL ESTER OF THIOCARMABIC ACID, PLASTIC LENS COMPRISING THE RESIN AND PRODUCTION OF THE LENS

Patent Number:

JP1295202

Publication date:

1989-11-28

Inventor(s):

NAGATA TERUYUKI; others: 05

Applicant(s):

MITSUI TOATSU CHEM INC

Requested Patent:

JP1295202

Application Number: JP19890032639 19890214

Priority Number(s):

IPC Classification:

G02B1/04; B29C39/02; C08G18/38

EC Classification:

Equivalents:

JP2615183B2

Abstract

PURPOSE:To obtain a lens having high refractive index, low dispersion, and high weather resistance by using a thiocarbamic acid S-alkyl ester resin obtd. by a reaction of a polyisocyanate with a mercapto compd. having an OH group.

CONSTITUTION: The title thiocarbamic acid S-alkyl ester resin is obtd. by a reaction of at least one kind of polyisocyanate with a mercapto compd. having an OH group, wherein said polyisocyanate is an Scontg. polyisocyanate and said mercapto compd. contg. an OH group is one contg. at least one S atom in addition to the mercapto group. Thus, a plastic lens having high refractive index, low dispersion, and high weather resistance is obtd.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑩ 日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A) 平1-295202

®Int. Cl. 4

識別記号

NDQ

庁内整理番号

❸公開 平成1年(1989)11月28日

G 02 B 1/04 7102-2H 7722-4F

29 C 08 G 39/02

18/38

7602-4 J ×

審査請求 未請求 請求項の数 12 (全14頁)

図発明の名称

チオカルバミン酸S-アルキルエステル系レンズ用樹脂、その樹脂 からなるプラスチックレンズ及びレンズの製造方法

> ②特 願 平1-32639

223出 願 平1(1989)2月14日

優先権主張

⑩昭63(1988) 2月18日繳日本(JP)⑩特願 昭63-33873

@発 明 者

Ħ 永

浦

輝

福岡県大牟田市白金町154番地

@発 明 者

崹 岡

* 樹 福岡県大牟田市山下町35番地

@発 明 者 Ξ @発 明 者 金

徹 芳 信

神奈川県横浜市栄区小菅ケ谷町1612 神奈川県横浜市栄区飯島町2882番地

四発 明 者

村 笹 Ш

幐 好 神奈川県横浜市港北区新吉田町1510番地

@発 明 者

本 趗

之 延

神奈川県横浜市磯子区汐見台1丁目4番地

勿出 願 人 三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

最終頁に続く

田田 糸田

1. 発明の名称

チオカルバミン酸S-アルキルエステル系レン ズ用樹脂、その樹脂からなるプラスチックレン ズ及びレンズの製造方法

2. 特許請求の範囲

- 1. 1種又は2種以上のポリイソシアネートと1 種又は2種以上のヒドロキシ基を有するメルカプ ト化合物と反応させて得られるチオカルバミン酸 S-アルキルエステル系樹脂。
- 2. 請求項1記載のチオカルパミン酸S-アルキ ルエステル系樹脂からなるレンズ
- 3. 1種又は2種以上のポリイソシアネートと1 種又は2種以上のヒドロキシ基を有するメルカプ ト化合物との混合物に内部離型剤を添加して、注 型重合して得られるチオカルパミン酸S-アルキ ルエステル系レンズの製造方法。
- 4. 請求項3の製造方法によって得られたチオカ ルバミン酸S-アルキルエステル系レンズ。
- 5. ポリイソシアネートが硫黄原子を含有してい

るポリイソシアネートである請求項1記載のチオ カルバミン酸S-アルキルエステル系樹脂。

- 6. ポリイソシアネートが硫黄原子を含有してい るポリイソシアネートである請求項2記載のチオ カルパミン酸S-アルキルエステル系レンズ。
- 7. ポリイソシアネートが硫黄原子を含有してい るポリイソシアネートである請求項3記載の製造 方法.
- 8. ポリイソシアネートが硫黄原子を含有してい るポリイソシアネートである請求項 4 記載のチオ カルバミン酸S-アルキルエステル系レンズ。
- 9. ヒドロキシ基を有するメルカプト化合物がメ ルカプト基以外に少なくとも1つの硫黄原子を含 有しているメルカプト化合物である請求項1記載 のチオカルバミン酸S-アルキルエステル系樹脂。 10.ヒドロキシ基を有するメルカプト化合物がメ ルカプト基以外に少なくとも1つの硫黄原子を含 有しているメルカプト化合物である請求項2記載 のチオカルパミン酸S-アルキルエステル系レン **ズ**.

11. ヒドロキシ基を有するメルカプト化合物がメルカプト基以外に少なくとも1つの硫黄原子を含有しているメルカプト化合物である請求項3記載の製造方法。

12.ヒドロキン基を有するメルカプト化合物がメルカプト基以外に少なくとも1つの硫黄原子を含有しているメルカプト化合物である請求項4記載のチオカルバミン酸S-アルキルエステル系レンズ。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はチオカルバミン酸Sーアルキルエステル系レンズ用樹脂に関するものである。さらに詳しくはポリイソシアネートとヒドロキン基を有するメルカプト化合物とを反応させて得られるチオカルバミン酸Sーアルキルエステル系レンズ用樹脂、その樹脂からなるプラスチックレンズ及びレンズの製造方法に関するものである。

プラスチックレンズは、無機レンズに比べ軽量 で割れ難く、染色が可能なため、近年、眼鏡レン

- 3 -

などのハロゲン原子を含有するヒドロキシ化合物 との反応 (特開昭58-164615) や硫黄を含有する ヒドロキシ化合物との反応 (特開昭60-194401、 同60-217229)、さらにはポリチオール化合物と の反応 (特開昭60-199015、特開昭62-267316) より得られるポリウレタン系の樹脂等によるプラ スチックレンズが知られている。

しかしながら、これら公知の樹脂によるレンズは、DACを用いたレンズよりも屈折率は向上するものの、まだ屈折率の点で不充分であったり、また屈折率を向上させるべく分子内に多数のハロゲン原子或いは芳香族を有する化合物を用いている為に、屈折率の分散が大きい、耐候性が悪い、あるいは比重が大きいといった欠点を有している。

本発明の第1の目的は、上記の問題点を解決する新規なチオカルバミン酸S-アルキルエステル 系樹脂及びその樹脂からなるプラスチックレンズ を提供することである。

一方、プラスチックレンズの製造方法としては 注型重合が一般に知られている。 ズ、カメラレンズ等の光学素子に急速に普及して きている。

(従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

これらの目的に現在広く用いられている樹脂としては、ジェチレングリコールピス (アリルカーボネート) (以下DACと称す)をラジカル重合させたものがある。この樹脂は、耐衝撃性に優れていること、軽量であること、染色性に優れていること、切削性、および研磨性等の加工性が良好であることなどの種々の特徴を有している。

しかしながら、屈折率が無機レンズ(n。 = 1.52)に比べn。 = 1.50と小さく、ガラスレンズと同等の光学特性を得るためには、レンズの中心厚、コバ厚、および曲率を大きくする必要があり、全体的に肉厚になることが避けられない。このためより屈折率の高いレンズ用樹脂が望まれている。

高屈折率を与えるレンズ用樹脂の1つとして、イソシアネート化合物とジェチレングリコールなどのヒドロキシ化合物との反応(特開昭57-136601)、もしくは、テトラブロモビスフェノールA

- 4 -

レンズ用素材としてDAC、PMMA、ポリカーボネート等を使用して得られたプラスチックレンズは、はじめに述べたように屈折率が比較的小さく、全体的に肉厚になる等の問題があるが、核レンズの製造においては成型時の離型性向上のために、内部離型剤を使用する例としてDACにリン酸ブチルを添加する方法が知られているが、 遺常はその必要性が少なく、また成型品の外観を損なうため、積極的には内部離型剤は使用されていない(美馬滑一、ポリマーダイジェスト、3,39(1984)等)。

一方、本発明に係るチオカルバミン酸Sーアルキルエステル結合を有する樹脂からなるポリウレチン系レンズは、高屈折率が期待されるが成型時にレンズとモールドとの密着性がよく、通常重合後の雕型は困難である。このため本発明者らは、その離型性改良法として、外部雕型剤を用いる方法(特開昭62-267316等)や、ポリオレフィン樹脂製モールドを使用する方法(特開昭62-236818)を先に提案した。

しかしながら、前述の方法では本発明の新規な チオカルバミン酸Sーアルキルエステル系レンズ を注型重合するに際し、離型の改良法としてはま だ不十分である。

すなわち、外部離型剤を使用する方法では、モールド内面の表面処理物質が、重合したレンズの表面や内部に一部移行するためレンズ表面にムラを生じたり、レンズが濁るなどの問題があり、さらにモールドを繰り返し使用するに際し、その都度モールドの離型処理が必要となり、工業的な製造方法としては、煩雑な上にレンズの生産性が落ち、極めて不経済である。

一方、ポリオレフィン樹脂製モールドを使用する方法では、温度により樹脂モールドが変形するため成型したレンズの表面の面積度が悪く、高度の面積度を要求される分野では使用が難しいことが判った。

本発明の第2の目的は、本発明の新規なチオカルパミン酸S-アルキルエステル系レンズを高度な面積度でかつ工業的にも極めて効率良く製造す

- 7 -

すなわち、本発明はポリイソシアネートとヒド ロキシ基を有するメルカプト化合物との混合物に、 内部雕型剤を添加して注型重合することを特徴と するチオカルバミン酸S-アルキルエステル系レ ンズ製造方法および注型重合して得られるレンズ る方法を提供することである。

(課題を解決する為の手段)

即ち、本発明はポリイソシアネートとヒドロキシ基を有するメルカプト化合物とを反応させて得られるチオカルバミン酸S-アルキルエステル系レンズ用樹脂及びその樹脂からなるレンズである。 さらに、該ポリイソシアネートに硫黄原子を含

- 8 -

に関するものである。

ポリイソシアネートとヒドロキシ基を有するメルカプト化合物とを反応させて得られるチオカルバミン酸S-アルキルエステル系レンズ用樹脂及びその樹脂からなるプラスチックレンズについては全く知られていない。

尚、本発明において、単にポリイソシアネート というときは、硫黄原子を含有しているものも含 み、又ヒドロキシ基を有するメルカプト化合物と いうときは、メルカプト基以外に少なくとも1つ の硫黄原子を含有しているものも含むものである。

本発明に於いて原料として用いる、ポリィソシアネートのうち、硫黄原子を含有していないものとしては、例えば、エチレンジィソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジィソシアネート、ノナメート、オクタメチレンジイソシアネート、2.2'ージメチルペンタンジイソシアネート、2.2.4ートリメチルペキサンジイソシアネート、デカメチレンジィソシアネ

ート、ブテンジイソシアネート、 1,3ープタジエ ソー 1.4-ジイソシアネート、 2.4.4 ートリメ チルヘキサメチレンジイソシアネート、1,6,11-ウンデカトリイソシアネート、1,3,6 ーヘキサメ チレントリイソシアネート、1.8 - ジイソシアネ ートー4ーイソシアネートメチルオクタン、2,5, 7 -トリメチルー 1,8-ジイソシアネートー5ー イソシアネートメチルオクタン、ビス(イソシア **ネートエチル)カーボネート、ピス(イソシアネ** ートエチル) エーテル、 1.4-ブチレングリコー ルジプロピルエーテルーω, ω' ージイソシアネ ート、リジンジイソシアネートメチルエステル、 リジントリイソシアネート、2-イソシアネート エチルー 2,6ージイソシアネートヘキサノエート、 2-イソシアネートプロピルー 2.6-ジイソシア ネートヘキサノエート、キシリレンジイソシアネ ート、ピス(イソシアネートエチル)ベンゼン、 ピス (イソシアネートプロピル) ベンゼン、α, α , α ', α ' – テトラメチルキシリレンジイソ シアネート、ピス(イソシアネートプチル)ベン

-11-

シアネートプロピル) -5-イソシアネートメチ ルーピシクロ (2,2,1) - ヘプタン、2 - イソシ アネートメチルー2~(3-イソシアネートプロ ピル) -6-イソシアネートメチルーピシクロ(2.2.1] -ヘプタン、2-イソシアネートメチル -3-(3-イソシアネートプロピル) -6-(2-イソシアネートエチル) -ピシクロ 〔2,2 ,1] -ヘアタン、2-イソシアネートメチルー3 - (3-イソシアネートプロピル) - 6-(2-イソシアネートエチル) – ピシクロ〔2.1,1〕 – へ プタン、2-イソシアネートメチルー2-(3-イソシアネートプロピル) -5-(2-イソシア ネートエチル) ービシクロ (2,2,1) ーヘプタン、 2-イソシアネートメチル-2-(3-イソシア ネートプロピル) -6-(2-イソシアネートエ チル) - ピシクロ (2,2,1) ~ ヘプタン等の脂肪 族ポリイソシアネート、フェニレンジイソシアネ ート、トリレンジイソシアネート、エチルフェニ レンジィソシアネート、イソプロピレンフェニレ ンジィソシアネート、ジメチルフェニレンジィソ ゼン、ビス (イソシアネートメチル) ナフタリン、 ピス (イソシアネートメチル) ジフェニルエーテ ル、ビス(イソシアネートエチル)フタレート、 メシチレントリイソシアネート、 2.6-ジ(イソ シアネートメチル)フラン等の脂肪族ポリイソシ アネート、イソホロンジイソシアネート、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、ジシク ロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキ サンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジ イソシアネート、ジシクロヘキシルジメチルメタ ンジィソシアネート、2,2'ージメチルジシクロへ キシルメタンジイソシアネート、ピス(4ーイソ シアネートーローブチリデン) ペンタエリスリト ール、ダイマ酸ジイソシアネート、2ーイソシア ネートメチルー3ー(3ーイソシアネートプロピ ル) -5-イソシアネートメチルービシクロ(2. 2.1] -ヘプタン、2-イソシアネートメチルー 3-(3-イソシアネートプロピル) -6-イソ シアネートメチルービシクロ〔2.2.1〕ーヘプタ ン、2-イソシアネートメチルー2-(3-イソ

- 1 2 -

シアネート、ジエチルフェニレンジイソシアネー ト、ジィソプロピルフェニレンジイソシアネート、 トリメチルベンゼントリイソシアネート、ベンゼ ントリイソシアネート、ナフタリンジイソシアネ ート、メチルナフタレンジイソシアネート、ピフ ェニルジイソシアネート、トリジンジイソシアネ ート、4.4'ージフェニルメタンジイソシアネート、 3,3'ージメチルジフェニルメタンー4,4'ージイソ シアネート、ピペンジルー4,4'ージイソシアネー ト、ピス (イソシアネートフェニル) エチレン、 3,3'-ジメトキシピフェニルー4,4'ージイソシア ネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、 ポリメリックMDI、ナフタリントリイソシアネ ート、ジフェニルメタンー2.4.4'ートリイソシア ネート、3-メチルジフェニルメタン-4.6.4'-トリイソシアネート、4-メチルージフェニルメ タン-3,5,2',4',6'-ペンタイソシアネート、フ ェニルイソシアネートメチルイソシアネート、フ ェニルイソシアネートエチルエチルイソシアネー ト、テトラヒドロナフチレンジイソシアネート、

ヘキサヒドロベンゼンジィソシアネート、ヘキサヒドロジフェニルメタンー4.4'ージィソシアネート、エチレングリコールジフェニルエーテルジィソンアネート、エチレングリコールジフェニルエーテルジイソンアネート、ベングフェノンジイソンアネート、ジエチレングリコールジフェニルエーテルジイソシアネート、ジベンゾフランジィソンアネート、カルバゾールジィソシアネート、ジクロロカルバゾールジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネートが挙げられる。

また、硫黄原子を含有するポリイソシアネートとしては、例えば、チオジエチルジイソシアネート、チオジプロピルジイソシアネート、チオジヘキシルジイソシアネート、ジオオジスチルジイソシアネート、ジチオジエチルジイソシアネート、ジチオジエチルジイソシアネート、ジテオジエテルジインシアネート、ジフェニルスルフィドー2.4'-ジィソ

- 1 5 -

ート、ジフェニルメタンスルホンー4.4'ージィソ シアネート、4-メチルジフェニルメタンスルホ ソー2.4'ージイソシアネート、4.4'ージメトキシ ジフェニルスルホンー3,3'ージィソシアネート、 3,3'ージメトキシー4,4'ージィソシアネートジベ ンジルスルホン、4,4'ージメチルジフェニルスル ホンー3,3'ージイソシアネート、4,4'ージーtert ープチルジフェニルスルホンー3,3'ージィソシア ネート、4.4'ーメトキシベンゼンエチレンジスル ホンー3.3'ージイソシアネート、4.4'ージクロロ ジフェニルスルホン-3,3'-ジイソシアネートな どの芳香族スルホン系イソシアネート、4ーメチ ルー3-イソシアネートベンゼンスルホニルー4' ーイソシアネートフェノールエステル、4-メト キシー3-イソシアネートベンゼンスルホニルー 4'ーイソシアネートフェノールエステルなどのス ルホン酸エステル系イソシアネート、4-メチル - 3 - イソシアネートベンゼンスルホニルアニリ ドー3'ーメチルー4'ーイソシアネート、ジベンゼ ツスルホニルーエチレンジアミン~4.4'ージィッ

-17-

シアネート、ジブェニルスルフィドー4,4'ージイ ソシアネート、3,3'ージメトキシー4,4'ージィソ シアネートジベンジルチオエーテル、ピス (4-イソシアネートメチルベンゼン) スルフィド、 4,4'ーメトキシベンゼンチオエチレングリコール -3,3'-ジイソシアネートなどの芳香族スルフィ ド系イソシアネート、ジフェニルジスルフィドー 4.4'ージイソシアネート、2,2'ージメチルジフェ ニルジスルフィドー5.5'ージイソシアネート、 3.3' - ジメチルジフェニルジスルフィド - 5.5' -ジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルジ スルフィドー6.6'ージイソシアネート、 4.4'ー ジメチルジフェニルジスルフィド-5,5'ージイソ シアネート、3,3'-ジメトキシジフェニルジスル フィドー4.4'ージイソシアネート、4.4'ージメト キシジフェニルジスルフィドー3,3'ージイソシア ネートなどの芳香族ジスルフィド系イソシアネー ト、ジフェニルスルホンー4.4'ージイソシアネー ト、ジフェニルスルホン-3,3'-ジィソシアネー ト、ベンジディンスルホンー4,4'ージイソシアネ

- 1 6 -

シアネート、4.4'ーメトキシベンゼンスルホニルーエチレンジアミンー3.3'ージイソシアネート、4ーメチルー3ーイソシアネートベンゼンスルホニルアニリドー4ーメチルー3'ーイソシアネートなどの芳香族スルホン酸アミド、チオフェンー2.5ージイソシアネート等の含硫複素環化合物、その他1.4ージチアンー2.5ージイソシアネートなどが挙げられる。

またこれらポリイソシアネートの塩素置換体、 臭素置換体等のハロゲン置換体、アルキル置換体、 アルコキシ置換体、ニトロ置換体や多価アルコー ルとのプレポリマー型変性体、カルボジイミド変 性体、ウレア変性体、ピュレット変性体、ダイマ ー化あるいはトリマー化反応生成物等もまた使用 できる。

これらのポリイソシアネートの中では窒温で液状かつ蒸気圧の低いものが好ましい。また熱および光に対する實変性の点から脂肪族系のポリイソシアネートの方が望ましい。これらはそれぞれ単独で用いることも、また二種類以上を混合して用

いてもよい。

また、ヒドロキシ基を有するメルカプト化合物 のうち、メルカプト基以外に硫黄原子を含有して いるものとしては、例えば、2-メルカプトエタ ノール、3ーメルカプトー 1.2ープロパンジオー ル、グリセリンジ(メルカプトアセテート)、 1-ヒドロキシー4-メルカプトシクロヘキサン、 2.4-ジメルカプトフェノール、2 -メルカプト ハイドロキノン、 4 ーメルカプトフェノール、 3.4 -ジメルカプトー2-プロパノール、 1.3-ジメルカプトー2ープロパノール、 2,3ージメル カプト-1-プロパノール、 1,2-ジメルカプト - 1,3-ブタンジオール、ペンタエリスリトール トリス(3-メルカプトプロピオネート)、ペン タエリスリトールモノ (3ーメルカプトプロピオ ネート)、ペンタエリスリトールピス(3ーメル カプトプロピオネート)、ペンタエリスリトール トリス (チオグリコレート) 、ペンタエリスリト ールテトラキス(3ーメルカプトプロピオネート)、 ヒドロキシメチルートリス(メルカプトエチルチ

- 1 9 -

チオメチル) メタン等が挙げられる。

さらには、これらヒドロキシ基を有するメルカ プト化合物の塩素置換体、臭素置換体等のハロゲ ン置換体を使用してもよい。これらはそれぞれ単 独で用いることも、また二種以上を混合してもよ い。

これらポリイソシアネートと、ヒドロキシ基を有するメルカプト化合物との使用割合は、NCO/(SH+OH)の官能基モル比が通常0.5~3.0の範囲内、好ましくは 0.5~1.5の範囲内である。

本発明のプラスチックレンズは、チオカルバミン酸Sーアルキルエステル系樹脂を素材とするものであり、イソシアネート基とメルカプト基及びヒドロキシ基によるチオカルバミン酸Sーアルキルエステル結合及びウレタン結合をその主体とするが、目的によっては上記結合以外にアロハネート結合、ウレヤ結合、ピウレット結合等を含有しても、勿論差し支えない。

たとえば、チオカルバミン酸S-アルキルエス

オメチル) メタン、1ーヒドロキシエチルチオー3ーメルカプトエチルチオベンゼン、4ーヒドロキシー4'ーメルカプトジフェニルスルホン、2ー(2ーメルカプトエチルチオ) エタノール、ジヒドロキシエチルスルフィドモノ(3ーメルカプトプロピオネート)、ジメルカプトエタンモノ(サルチレート)、ヒドロキシエチルチオメチルートリス(メルカプトエチルチオメチル)メタン等が挙げられる。

また、ヒドロキシ基を有し、メルカプト基以外に少なくとも1つの硫黄原子を含むメルカプト化合物としては、例えば、ヒドロキシメチルートリス(メルカプトエチルチオメチル)メタン、1ーヒドロキシエチルチオー3ーメルカプトエチルチオ、ンゼン、4ーヒドロキシー4'ーメルカプトン・フェニルスルホン、2ー(2ーメルカプトエチルチオ)エタノール、ジヒドロキシエチルスルフィドモノ(3ーメルカプトプロピオネート)、ジメルカプトエタンモノ(サルチレート)、ヒドロキシエチルチオメチルートリス(メルカプトエチル

- 2 0 -

テル結合及びウレタン結合に、さらにイソシアネート基を反応させて架橋密度を増大させることは好ましい結果を与える場合が多い。この場合には反応温度を少なくとも 100で以上に高くし、イソシアネート成分を多く使用する。あるいはまた、アミン等を一部併用し、ウレヤ結合、ビウレット結合を利用することもできるが、このようにヒドロキシル基を有するメルカプト化合物以外のものをイソシアネート化合物と反応させる場合には、特に着色の点に留意する必要がある。

本発明のレンズは通常、注型重合法により得られる。 具体的には、ボリイソシアネートとヒドロキシ基を有するメルカプト化合物とを混合する。 この混合液を必要に応じ適当な方法で脱泡を行ったのち、モールド中に注入し重合させる。

このようにして得られる本発明のチオカルバミン酸S-アルキルエステル系樹脂は、高屈折、低分散かつ無色透明であり、軽量で耐候性、耐衝撃性に優れた特徴を有しており、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学素子素材として好適である。

また、該樹脂を重合生成させるに際して、目的 に応じて公知の成形法におけると同様に、鎖延長 剤、架橋剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止 剤、油溶染料、充填剤などの種々の物質を添加し てもよい。

所望の反応速度に調整するためには、ポリウレ クンの製造において用いられる公知の反応触媒を 適宜に添加することもできる。

本発明においては、上記注型重合法により該樹脂によるレンズを成形する際、さらに内部離型剤をポリイソシアネート及びメルカプト化合物と混合し、モールド中に注入し重合反応を起こさせることにより、得られるレンズのモールドからの離型が容易となる結果、レンズ表面にムラが生じずより高い面精度を有するレンズを得ることができる。

これは本発明のもう1つの目的である。すなわち、ポリイソシアネートとヒドロキシ基を有するメルカプト化合物と内部離型剤とを混合し、モールド中に注入し重合させる。

- 2 3 -

基やリン酸エステル基を有する化合物であり、前者のファ素系ノニオン界面活性剤としてはユニダインDS- 401(ダイキン工業株式会社製)、ユニダインDS- 403(ダイキン工業株式会社製)、エフトップEF 122A(新秋田化成株式会社製)、エフトップEF 126(新秋田化成株式会社製)、エフトップEF 301(新秋田化成株式会社製)があり、後者のシリコン系ノニオン界面活性剤としてはダウケミカル社の試作品であるQ2- 120 Aがある。

また、本発明において用いるアルキル第4級アンモニウム塩は、通常、カチオン界面活性剤として知られているものであり、アルキル第4級アンモニウムのハロゲン塩、燐酸塩、硫酸塩などがあり、クロライドの型で例を示せばトリメチルセチルアンモニウムクロライド、ジメチルエチルセチルアンモニウムクロライド、トリオクチルメチルアンモニウムクロライド、ドリオクチルメチルアンモニウムクロライド、ジェチルシクロへキシル

重合温度及び時間はモノマーの種類、離型剤等の添加剤によっても違うが、通常-50 ${
m C}\sim 200$ ${
m C}$ 、好ましくは室温から 150 ${
m C}$ 、好適には50 ${
m C}\sim 120$ ${
m C}$ において 0.5 ${\sim}$ 72 時間である。

本発明に使用する内部離型剤は、例えばフッ素 系ノニオン界面活性剤、シリコン系ノニオン界面 活性剤、アルキル第4級アンモニウム塩、酸性リ ン酸エステル、流動パラフィン、ワックス、高級 脂肪酸及びその金属塩、高級脂肪酸エステル、高 級脂肪酸アルコール、ピスアミド類、ポリシロキ サン類、脂肪酸アミンエチレンオキシド付加物等 が挙げられ、これらのうちモノマー組み合わせ、 重合条件、経済性、取り扱い容易さより適宜選ば れる

これら内部離型剤は、単独で使用してもよく、 また二種以上を混合して使用してもよい。

- 2 4 -

ドデシルアンモニウムクロライドなどが挙げられる。

また、本発明に用いる酸性燐酸エステルとしてはイソプロピルアシッドホスへート、ジイソプロピルアシッドホスへート、ブチルアシッドホスへート、メクチルアシッドホスへート、ジオクチルアシッドホスへート、ジオクチルアシッドホスへート、ジイソデシルアシッドホスへート、トリデカノールアシッドホスへート、ピス(トリデカノールアシッド)ホスへートなどが挙げられる。

また本発明において用いる高級脂肪酸の金属塩は、ステアリン酸、オレイン酸、オクタン酸、ラウリン酸、ベヘニン酸、リシノレイン酸等の亜鉛塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、ニッケル塩、銅塩等であり、具体的にはステアリン酸亜鉛、オレイン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、パルミチン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、オレイン酸

マグネシウム、ラウリン酸マグネシウム、パルミ チン酸マグネシウム、ステアリン酸ニッケル、オ レイン酸ニッケル、パルミチン酸ニッケル、ラウ リン酸ニッケル、ステアリン酸網、オレイン酸網、 ラウリン酸網、パルミチン酸網などが挙げられる。

また、本発明において用いる高級脂肪酸エステルは、例えばステアリン酸、オレイン酸、オクタン酸、ラウリン酸、リシノール酸等の高級脂肪酸とエチレングリコール、ジヒドロキシブロバン、ジヒドロキシブタン、ネオベンチルグリコール、ジヒドロキシへキサン等のアルコールとのエステルである。

该内部離型剤の使用量は、単独または二種以上の混合物として、ポリイソシアネートとメルカプト化合物の合計重量に対して通常0.1~10,000ppmの範囲であり、好ましくは1~5,000ppmの範囲である。添加量が0.1ppmであると離型能が悪化し、10.000 ppmを越えるとレンズに曇りを生じたり、重合中にレンズがモールドから早期離型し、レンズの表面の面精度が悪化する。

- 27 -

高硬度付与、耐摩耗性向上、耐薬品性向上、防暴性付与、あるいはファッション性付与等の改良を行うため、表面研密、帯電防止処理、ハードコート処理、無反射コート処理、染色処理、調光処理等の物理的あるいは化学的処理を施すことができ

(宝炼研)

以下、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明する。実施例 1~12 は本発明のレンズ用樹脂の効果について示すものであり、実施例13~27は本発明のレンズ用樹脂よりなるレンズにおける本発明に係る内部離型剤の効果を示すものである。

尚、得られたレンズの性能試験のうち、屈折率、 アッベ数は以下の試験法により測定した。

屈折率、アッベ数: プルフリッヒ屈折計を用い 20℃で測定した。

. 実施例 7~12、比較例 1~3においては、得られたレンズ用樹脂について耐候性試験を下記の要領で行った。

耐候性:サンシャインカーボンアークランプを

尚、上記内部離型剤を用いた注型重合法においても、該内部離型剤を用いない場合と同様の添加物、反応触媒を用いることができる。

また、重合し得られたレンズは、必要に応じア ニールを行ってもよい。

(発明の効果)

このようにして得られるチオカルバミン酸Sーアルキルエステル系レンズは、高い面精度と優れた光学物性を有し、軽量で耐衝撃性に優れ、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学素子素材として好適である。

特に、硫黄原子を含有するポリイソシアネート とヒドロキシ基を有するメルカプト化合物と、内 部離型剤とを混合し、モールド中に注入し重合さ せて得られるレンズは、良好な面積度と光学物性 を有している。

尚、ポリイソシアネートとヒドロキシ基を有するメルカプト化合物とを反応させて得られるチオカルバミン酸Sーアルキルエステル系樹脂を素材とする本発明のレンズは、必要に応じ反射防止、

- 28 -

装備したウェザーメーターにレンズ用樹脂をセットし、200時間経ったところでレンズを取り出し 試験前のレンズ用樹脂と色相を比較した。

評価差準は変化なし(〇)、わずかに黄変(Δ)、 黄変(imes)とした。

実施例1

チオジエチルジイソシアネート13.8g (0.08モル) とペンタエリスリトールトリス (3 - メルカプトプロピオネート) 16.0g (0.04モル) とを混合し、ガラスモールドとガスケットよりなるモールド型中に注入した。次いで室温から 120でまで徐々に昇温し48時間で加熱硬化させた。こうして得られた樹脂よりなるレンズは無色透明で耐候性に優れ、屈折率 n **0 = 1.58、アッペ数 ν **0 = 42であった。

実施例 2~12、比較例 1~3

実施例1と同様にして衷1の組成でレンズ化を 行った。性能試験の結果を表1に示した。

比較例1~3は従来の公知樹脂であり、充分な 屈折率、アッベ数を持たず、又比較例3では微黄 (以下余白)

- 3 1 -

麦 1

	ポリイソシアネート	メルカプト	化合物	屈折率	アッベ数	耐候性	外観
実施例2	(SCH ₂ CH ₂ NCO) ₂ 0.08モル	CH2CHCH2 SH SHOH HOCH2CH2SH	0.04モル 0.02モル	1.63	38	0	無色透明
実施例3	(SCH ₂ CH ₂ CH ₂ NCO) ₂ 0.08モル	CH*OCOCH*ZH CHOH CH*OCOCH*ZH	0.053モル	1.58	42	0	t
実施例4	S(CH ₂ CH ₂ NCO) ₂ 0.08モル	C_CH*SCH*CH*OH	0.08モル	1.64	37	0	t
実施例5	(SCHzCHzNCO); 0.08モル	CH2SCH2CH2SH) 3 CCCH2SCH2CH2OH HOCH2CH2SCH2CH2SH	0.03モル 0.02モル	1.66	35	0	†
実施例6	CH₂NCO CH₂NCO 0.08€ル	C (CH = SCH = CH = CH = OH	0.04モル	1.65	33	0	t
実施例7	CH₂NCO CH₂NCO 0.08€ル	C (CH_SCH_cH_SH) 3 C (CH_SCH_cH_OH HOCH_CH_SCH_CH_SH	0.03モル 0.02モル	1.64	34	0	t
実施例8	(CHzCHzCHzNCO)z 0.08モル	C (CH & SCH & CH & SH) 3	0.04モル	1.60	41	0	t
実施例9	t	CH2SCH2CH2SH) 3 CCH2SCH2CH2OH HOCH2CH2SCH2CH2SH	0.03モル 0.02モル	1.59	42	. 0	1

	ポリイソシアネート	メルカプト化合物	屈折率	アッベ数	耐候性	外観
実施例10	CH2NCO CH2NCO 0.08± P	(CH±0CCH±CH±SH) ± C	1.58	37 ·	0	無色透明
実施例11	(CH ₂ CH ₂ CH ₂ NCO) ₂ 0.08モル	CH_CHCH ₂ SR SHOH 0.04モル HOCH ₂ CH ₂ SR 0.02モル	1.53	47	0	t
実施例12	t	CH±0COCH±SH CHOH CH±0COCH±SH 0.053€ル	1.55	44	0	t
比較例1	† 0.07モル	HOCH₂CH₂CH₂CH₂OH 0.07モル	1.50	55	0	t
比較例2	↑ 0.05モル	1,2,3 ートリメルカプトベンゼン 0.033モル	1.66	27	0	t
比較例 3	CH ₂ NCO CH ₂ NCO 0.05モル	Br HO————————————————————————————————————	1.61	27	0	微黄色 透明

- 3 3 -

以下の実施例13~27、比較例4~19は、本発明の樹脂よりなるレンズにおける本発明に係る内部 型剤の効果を示すものであり、難型性については下記の要領で評価し、又特に得られたレンズの 表面性状を目視により観察した。

離型性: レンズとガラスモールドの間にテフロン製くさびを持ち込み、全く抵抗なく離型するものを(○)、全部あるいは一部離型しないものを(×)とした。

実施例13

mーキシリレンジイソシアネート15.1g(0.08 モル)とベンタエリスリトールトリス(3ーメルカプトプロピオネート)16.0g(0.04モル)とユニダインDSー 40I(ダイキン工業株式会社製、内部離型剤) 0.003gとを混合し、ガラスモールドとガスケットよりなるモールド中に注入し、室温から 120でまで徐々に昇温し、48時間で加熱硬化させた。 重合後、レンズは容易に離型し、得られたレンズは無色透明であり、屈折率 n²・≈ 1.58、アッベ数 ν²・≈ 37であった。

実施例14~39

実施例13と同様にして表2の組成でレンズ化を 行った。性能試験の結果を表2に示した。

比較例 4~19

表3に示したモールド処理以外は、実施例13と 同様に表3の組成でレンズ化を行った。その結果 を表3に示した。

比較例 4 ~19では、内部雕型剤を用いなかった ため離型性が悪く、得られたレンズには裏面にむ ら等が発生していた。

尚、表3中「モールド処理」の間の意味は次の通り。

①処理なし:ガラスモールド使用、離型剤未使用 ②外部、離型処理:ガラスモールドの内面を東芝 シリコーン社製外部離型剤YSR-6209で塗布 焼付処理した

- ③外部、離型処理再使用:外部離型処理して、重合に一度使用した後、処理せずそのまま使用 ③ P P モールド使用:ポリプロピレンを射出成型
- ØPPモールド使用:ポリプロピレンを射出成型 によりモールドを作成し、ガラスモールドの替

(以下余白)

- 36 -

麦 2

	ポリイソシブ	アネート	メルカプト化	合物	内部建型剂	離型性	外観	屈折率	アッベ数
実施例14	CH 2NCO	0.08モル	C (CH ₂ OCCH ₂ CH ₂ SH) ₃ J O CH ₂ OH	0.04モル	Q2-120A (ダウ) 150ppm	0	面精度良好無色透明	1.58	37
実施例15	1		1		トリメチルセチルアンモニウム クロライド 500ppm	0	1	Ť	1
実施例16	1		Î		ジイソプロピルアシッドホスへ ート 500ppm	0	. 1	1	1
実施例17	(CHzCHzCHzNCO)z	0.08モル	CH2-CH-CH2 SH SH OH HOCH2CH2SH	0.04モル 0.02モル	ユニゲイン DS- 403 (ダイキン) 100ppm	0	t	1.53	47
実施例18	7		CH2OCOCH2SH CH0H CH2OCOCH2SH	0.053モル	ユニダイン DS- 401 (ダイキン) 100ppm Q2- 120A (ダウ) 100ppm	0	t	1.55	44
実施例19	t		CH2SCH2CH2SH) 3	0.04モル	ジブチルアシッドホスへート 500ppm	0	Ť	1.60	41
実施例20	î		CH2SCH2CH2SH) 3 CH2SCH2CH2OH HOCH2CH2SCH2CH2SH	0.03モル 0.02モル	トリメチルオクチルアンモニウム クロライド 500ppm	0	t	1.59	42
実施例21	S (CHzCHzNCO) z	0.08モル	HOCH 2C (CH 2OCCH 2CH 2:	SH) ₃ 0.04モル	ユニダイン DS- 401 (だいきん) 100ppm	0	1	1.58	42
実施例22	t		t		Q2-120A (グウ) 150ppm	0	1	1	Ť

表2つた

	ポリイソシアネート	メルカプト化合物	内部群型剤	雕型性	外観	屈折率	アッベ数
実施例23	S(CH ₂ CH ₂ NCO) ₂ 0.08モル	HOCH ₂ C (CH ₂ OCCH ₂ CH ₂ SH)。 0.04モル	トリメチルセチルアンモニウム クロライド 500ppm	0	面精度良好 無色透明	1.58	42
実施例24	1	1	ジイソプロピルアシッドホスへ ート 500ppm	0	1	1	ţ
実施例25	(SCH _z CH _z NCO) ₂ 0.08モル	CH ₂ -CH-CH ₂ SH SH OH 0.04モル HOCH ₂ CH ₂ SH 0.02モル	ユニダイン DS- 403 (ダイキン) 100ppm	0	t	1.63	38
実施例26	(SCH2CH2CH2NCO) ₂ 0.08モル	CH ₂ OCOCH ₂ SH CHOH CH ₂ OCOCH ₂ SH 0.05モル	ユニダイン DS - 401 (ダイキン) 100ppm Q2 - 120A (ダウ) 100ppm	0	1	1.58	42
実施例27	S(CH _z CH _z NCO) ₂ 0.08モル	C (CH ₂ SCH ₂ CH ₂ SH) ₃ C CH ₂ SCH ₂ CH ₂ OH 0.04±1	ジブチルアシッドホスへート 500ppm	0	t	1.64	37
実施例28	(SCH ₂ CH ₂ NCO) ₂ 0.08モル	C(CH ₂ SCH ₂ CH ₂ SH) ₃ C(CH ₂ SCH ₂ CH ₂ OH HOCH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂ SH 0.02モル	トリメチルオクチルアンモニウム クロライド 500ppm	0	t	1.66	35
実施例29	(CH ₂ CH ₂ CH ₂ NCO) ₂ 0.04モル (SCH ₂ CH ₂ NCO) ₂ 0.04モル	CH_SCH_CH_OH	ジイソプロピルアシッドホスへ ート 500ppm	0	1	1.60	39
実施例30	(SCH _z CH _z NCO) _z 0.08モル	C CH **SCH **CH **SH) ** C CH **SCH **CH **OH 0.03モル HOCH **CH **SH 0.02モル	ジイソプロピルアシッドホスへ 一ト 500ppm	0	1	1.61	38

長2か	ポリイソシアネ	k— h	メルカプト化会	≥ ₩	内部键型剂	離型性	外観	屈折率	アッペ数
実施例31	(CH2CH2CH2NCO)2	.06モル	CH2OCCH2CH2SH) 3 C CH2OH	0.04モル	エフトップE F 126 (新秋田化成) 300ppm	0	面積度良好無色透明	1.57	38
実施例32	(SCH_CH_NCO) 2	.04モル .04モル	CH ₂ SCH ₂ CH ₂ SH) ₃ CH ₂ SCH ₂ CH ₂ OH	0.04モル	ジプチルアシッドホスへート 500ppm	0	†	1.65	36
実施例33	CH = NCO).0]モル	CH±OH	0.04モル	Q2— 120A (ダウ) 150ppm	0	1	1.59	36
実施例34	S (CH_CH_NCO) .).01モル).09モル	CH2OCH2CH2SH) 2	0.05モル	ユニダイン DS- 401 (ダイキン) 100ppm	0	.	1.62	38
実施例35	S (CH _z CH _z NCO) _z).01モル).09モル	CH±OCOCH±SH I CHOH I CH±OCOCH±SH	0.07モル	ジブチルアシッドホスへート _. 500ppm	0	1	1.64	37

表2つた

	ポリイソシアネート	メルカプト化合物	内部框型和	離型性	外観	屈折率	アッベ数
実施例36	OCH - 0 - NCO	CHzSCHzCHzSH) コ C CHzSCHzCHzOH 0.05モル	ジプチルアシッドホスへート 500ppm	0	面視度良好無色透明	1.65	34
実施例37	OCN - O	CHzSH CHSH CH±OH O.06モル	ジブチルアシッドホスへート 500ppm	0	t	1.55	42
実施例38	OCN -	C(CH ₂ SCH ₂ CH ₂ SH)。 C、CH ₂ SCH ₂ CH ₂ OH 0.05モル	ジイソプロピルアシッドホスへ 一ト 500ppm	0	t	1.65	34
実施例39	OCN S NCO 0.02モル S(CHzCHzNCO)z 0.08モル	CHzOCCHzCHzSH); CHzOH CHzOH 0.05モル	トリメチルセチルアンモニウム クロライド 500ppm	0	<u>.</u> †	1.60	. 38

- 40-

妻 3

	ポリイソシアネート	メルカプト化	合物	モールド処理	離型性	外観	屈折率	アッベ数
比較例4	CH _z NCO 0.08=21	C (CH2OCCH2CH2SH) 3 I O CH2OH	0.04モル	処理なし	×	_	_	
比較例5	1	†		外部建型処理	0	表面にむらあり 無色透明	1.58	37
比較例6	t	t		外部雕型処理再使用 (比較例5使用品)	×	_	_	_
比較例7	. 1	1		PPモールド使用	0	面特度不良 無色透明	1.58	37
比較例8	(CH ₂ CH ₂ CH ₂ NCO) ₂ 0.08モル	CHz-CH-CHz SH SH OH HOCHzCHzSH	0.04モル 0.02モル	処理なし	×	-	_	-
比較例9	1	CH2OCOCH2SH CH0H CH2OCOCH2SH	0.053モル	外部弹性型处理	0	表面にむらあり 無色透明	1.55	44
比較例10	1	CH 2SCH 2CH 2SH) 3	0.04モル	外部难型处理再使用 (比較例9使用品)	×	-	_	_
比較例11	t	C(CH ₂ SCH ₂ CH ₂ SH) ₂ C(H ₂ SCH ₂ CH ₂ OH HOCH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂ SH	0.03モル 0.02モ	PPモールド使用	0	面梯度不良 無色透明	1.59	42

表3つた

	ポリイソシアネ	 	メルカプト化	合物	モールド処理	離型性	外観	屈折率	アッベ数
出校的12	S (CH ₂ CH ₂ NCO) ₂ 0.	08モル	HOCH & C (CH & OCCH & CH & II O	SH)。 0.04モル	処理なし	×	_	_	
比较例13	Ť		Î		外部難型処理	0	表面にむらあり 無色透明	1.58	42
比較例14	t	i	t		外部離型処理再使用 (比較例13使用品)	×		_	_
比較例15	Î		1		PPモールド使用	0	面精度不良 無色透明	1.58	42
比较例16	(SCH z CH z CH z NCO) z	08モル	CH2-CH-CH2 SH SH OH HOCH2CH2SH	0.04モル 0.02モル	処理なし	×		_	
比較例17	(SCH ₂ CH ₂ CH ₂ NCO) ₂	08モル	CH ₂ OCOCH ₂ SH CHOH CH ₂ OCOCH ₂ SH	0.053モル	外部建型処理	0	表面にむらあり 無色透明	1.58	42
比较例18	S (CH ₂ CH ₂ NCO) ₂	08モル	CH2SCH2CH2SH)3 CCH2SCH2CH2OH	0.04モル	外部離型処理再使用 (比較例17使用品)	×	-	. –	-
上校例19	S(CH ₂ CH ₂ NCO) ₂	08モル	C CH*SCH*CH*SH).3 C CH*SCH*CH*SH	0.03モル 0.02モル	PPモールド使用	0	面精度不良無色透明	1.66	35

特許出願人 三井東圧化学株式会社

- 4 2 -

第1頁の続き

⑤Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

B 29 K 75:00 105:32 B 29 L 11:00

4F

優先権主張

⑩昭63(1988)2月19日墾日本(JP)⑩特願 昭63-35119 ⑩昭63(1988) 2月22日❸日本(JP)⑩特願 昭63-37516 ⑩昭63(1988)2月22日30日本(JP)30特願 昭63-37526